

MEG富液中二价金属离子的去除实验*

高静坤¹ 贺三² 邹永莉² 刘康¹ 袁宗明² 王豪²

摘要: 向天然气管道中注入乙二醇并进行回收再利用是深水气田开发中防止水合物生成的重要手段,但当采出水中的二价盐含量较高时会造成管道或MEG再生系统的堵塞、结垢和腐蚀等问题,导致常规乙二醇再生系统不能正常生产。为此开发了一种新的乙二醇再生工艺,即在MEG富液中加入碱液使 M^{2+} 生成沉淀物,然后采取过滤分离的方式脱掉二价盐再进行再生。通过室内模拟实验,对富乙二醇中二价阳离子脱除影响因素和操作条件进行了研究,结果表明:加入NaOH溶液(50%)、 Na_2CO_3 溶液(20%)时的最佳操作条件为碱液总加量14.9 mL/L(其中NaOH溶液加量为4.3 mL/L, Na_2CO_3 溶液加量为10.6 mL/L),反应温度55 °C,停留时间10 min,搅拌速度180 r/min。在此条件下,模拟MEG富液中 M^{2+} 浓度由881 mg/L降至0.480 7 mg/L,脱除率达99.95%,能满足防垢需求。

关键词: 乙二醇; 工艺流程改进; 二价阳离子; 脱除效果; 操作条件

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.11.025

Removal Experiments of Divalent Metal Ions in Rich MEG Solutions

Gao Jingkun, He San, Zou Yongli, Liu Kang, Yuan Zongming, Wang Hao

Abstract: For the development of deep water gas fields, it is an important technology to inject hydrate inhibitors such as monoethylene glycol (MEG) into gas pipelines and to reclaim and reuse it to prevent gas hydrate. When the content of divalent metal saline in the produced water is high, a MEG regeneration unit cannot work well for the blocking, scaling and corrosion in the pipeline or the conventional MEG regeneration unit. Therefore a new process of MEG regeneration was developed, in which bivalent cations could be removed through filtering the precipitates formed by injecting alkaline solutions, and then the softened rich MEG solutions were transmitted to a regeneration column to regenerate and recovery. By simulation experiments, the influencing factors and operating conditions of bivalent cations removal from rich MEG solutions were investigated and analyzed. The results showed that the best operation conditions were total dosage of alkali of 14.9 mL/L (wherein the NaOH dosage was 4.3 mL/L, Na_2CO_3 dosage was 10.6 mL/L), the reaction temperature of 55 °C, residence time of 10 min, stirring speed of 180 r/min. Under this condition, the concentration of M^{2+} in the rich MEG solutions was reduced from 881 mg/L to 0.480 7 mg/L with the removal rate of 99.95%, which could meet the scaling prevention demands.

Key words: MEG; improvement of process flow diagram; bivalent cation; removal effect; operation condition

随着我国海上勘探开发技术的提高,海上油气的勘探与开发已经由浅海转向深海。深水气田通用的开发模式大多采用水下井口工艺^[1],由井口出来的天然气经过海底管道输送至生产平台进行处理。

为防止生成天然气水合物,注入乙二醇(以下简称MEG)仍然是目前深水气田开发中的主要手段^[2]。传统的MEG再生工艺利用水和MEG之间沸点差异较大的特点,通过对MEG富液加热,蒸发掉其中

*基金论文:国家自然科学基金(51474184)。

¹中海石油深海开发有限公司 ²西南石油大学

多余的水后使其转为浓度80%~95%（质量分数）的贫液，然后再重复利用。但采出水中通常含有一定的离子、腐蚀产物以及添加的一些化学药剂，再生时这些物质不会随着水的蒸发而带走，而是存留在MEG溶液中，且随着水的蒸发其浓度升高。当离子浓度超过其对应盐的饱和浓度时就会结晶析出，生成的固相物质在MEG溶液中越积越多，若不进行处理必将造成管道或MEG再生系统的堵塞、结垢和腐蚀^[3]。因此，每隔一段时间需对MEG溶液进行净化处理或更换，无法连续生产。

当采出水的含盐量较高时，为了系统的安全平稳运行，其处理周期会大大缩短，甚至要求连续进行。此时常规的MEG再生系统将无法满足需求。在已投用的MEG系统中，有多套装置出现了各种各样的问题，其中最主要的是结垢^[4-5]。

为了解决深水气田MEG再生装置中的钙、镁垢问题，开发了一种新的乙二醇再生工艺，即在MEG富液中加入碱液使M²⁺生成沉淀物，然后采取过滤分离的方式脱掉二价盐再进行再生。

1 MEG再生系统防垢方法的选择

Ca²⁺、Mg²⁺是油田采出水中常见的离子，当它们达到一定的浓度和温度时很容易和CO₃²⁻发生反应生成CaCO₃和MgCO₃沉淀附着在管壁或设备表面，形成钙、镁垢。当MEG再生装置发生结垢后，海上平台的处理成本和风险都高于陆地，对生产系统影响较大。因此，选择一种合理的防垢方法对海上气田开发意义重大。

理论上防止MEG再生系统结垢的方法有2种：
①当溶液中已生成沉淀，通过化学药剂或物理方法（防垢剂和超声波）阻止其在设备或管道表面沉积下来；
②在生成沉淀之前除掉其中能引起结垢的离子，使得溶液在后续的工艺条件下达不到结垢的浓度，从而实现防垢的目的。

MEG富液中的M²⁺主要是Ca²⁺和Mg²⁺，这些离子经过常规的回收工艺会再次进入到管道中，并随着回收次数的增加，浓度也越来越大，加剧垢的形成。因此，为了减少这种影响，回收后的乙二醇溶液中M²⁺应当尽可能少。对于深水天然气的开发，采用第一种方法无法彻底缓解管道和设备中钙镁垢的形成，而第二种方法是从根源上解决问题的最好方式。

根据无机化学的基本理论，M²⁺的脱除可采用化学沉淀反应来实现。通过加入NaOH溶液和Na₂CO₃溶液组成的沉淀剂与MEG富液中的Ca²⁺和Mg²⁺反应生成沉淀物，其中生成的Mg(OH)₂和CaCO₃是难溶物，Ca(OH)₂和MgCO₃是微溶物。由于CaCO₃类晶体的粒径较小，大多在10μm左右，采用重力沉降方式分离效率较低，而常规的离心分离对此类固相的分离效果也不理想。因此，宜选择过滤方式进行分离，可使分离后MEG富液中的二价盐和固相含量大大减少，再进入后续的再生流程中以有效预防换热器和重沸器结垢。选择合适的药剂和工艺参数可以使分离后MEG富液中的Ca²⁺和Mg²⁺浓度降到10mg/L以下。

2 MEG再生回收工艺流程改进

常规的MEG再生回收工艺流程中没有对M²⁺的处理工艺，因此，在MEG贫富液换热器和重沸器中容易结垢。为了更好地防止结垢，对常规流程进行了改进，选择化学沉淀法除掉M²⁺，改进后的工艺流程如图1所示。与常规的MEG再生工艺相比，改进后的工艺主要增加了沉淀剂的注入、预处理罐和过滤器。从管道出口流出的MEG富液首先进入三相分离器，将MEG富液中残留的凝析油和溶解的少量天然气分离出来，留下含盐的MEG富液，在进入预处理罐之前，加入碱液组成的沉淀剂，在预处理罐中混合均匀并发生化学沉淀反应，反应后

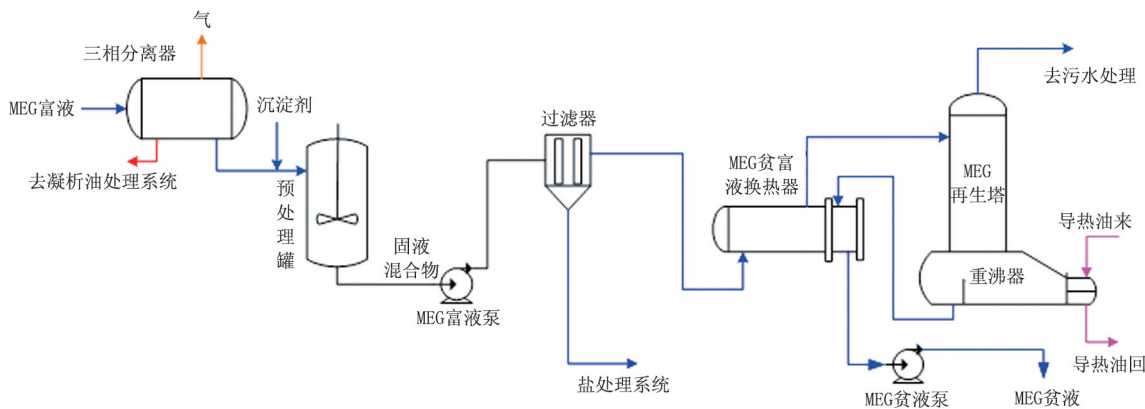


图1 改进后的MEG再生回收工艺示意图

得到含有 CaCO_3 和 MgCO_3 等沉淀物的固液混合物, 再通过 MEG 富液泵将其输送至过滤器, 过滤掉其中的固相盐颗粒; 过滤出来的盐进入盐处理系统进行干燥处理生成盐饼, 然后装车或装船外运。过滤后 MEG 富液中 M^{2+} 浓度大大降低, 然后进入 MEG 贫富液换热器, 换热后进入 MEG 再生塔完成再生过程, 再生后的 MEG 贫液通过 MEG 贫液泵输送到 MEG 贫液储罐中备用。

根据 MEG 溶液和二价盐颗粒的特点, 可采用预敷过滤工艺。实际生产中, 为保持装置的连续运行, 过滤器可设置为一用一备或多用一备。沉淀剂主要使用碱液, 根据前期的实验测试, 可使用 NaOH 溶液 (50%) 与 Na_2CO_3 溶液 (20%) 组成的混合碱液。

3 M^{2+} 脱除影响因素及实验

M^{2+} 的脱除本质是进行化学反应, 因此其影响因素即为影响此化学反应的相关因素。根据无机化学理论, 影响化学平衡的主要因素有压力、温度、浓度、催化剂等, 压力对气体的影响很大, 对液体和固体的影响非常小, 而本次研究的化学反应中无气体生成, 因此基本可以忽略压力的影响因素; 本次反应主要是沉淀反应, 属放热反应, 反应速度较快, 无需催化剂。因此, 影响富 MEG 中 M^{2+} 脱除的主要因素是温度和浓度。在实际生产中, 浓度受反应器内流动状态的影响, 反应的程度受 MEG 富液在反应器内停留时间的影响。在实验室可以通过不同的搅拌速度来模拟不同流动状态, 用反应时间的不同来模拟 MEG 富液的停留时间。用烧杯作为模拟反应器。

根据南海某气田地层水离子的分布情况, 配制 30% MEG 溶液 (M^{2+} 浓度为 881 mg/L, 其中 Mg^{2+} 浓度 416 mg/L, Ca^{2+} 浓度 462 mg/L), 混合均匀后在室温下溶液中含有少量固相, 取上部清液进行实验。与二价阳离子发生化学反应的化学剂为 NaOH 溶液 (50%) 和 Na_2CO_3 溶液 (20%), 其中 NaOH 溶液可以除去 MEG 富液中的 Mg^{2+} , Na_2CO_3 溶液主要除去 MEG 富液中的 Ca^{2+} 和少量的 Fe^{2+} 等。采用市场上销售的固体 NaOH 和 Na_2CO_3 , 根据所需要的溶液质量百分比, 配制 NaOH 和 Na_2CO_3 溶液。

本实验取 200 mL 模拟 MEG 富液置于 500 mL 的三口烧瓶中, 在温度 25 °C、搅拌速度 180 r/min 条件下, 加入 50% NaOH 溶液, 搅拌 10 min, 再加入 20% Na_2CO_3 溶液, 搅拌 10 min, 采用减压抽滤方式用慢速定量滤纸过滤并收集滤液, 用原子吸收光谱

仪测定滤液中的 M^{2+} 浓度, 确定碱液的最佳加量。以此为条件, 把温度、搅拌速度和反应时间分别作为研究对象, 确定其最佳值。 M^{2+} 脱除的目标是使反应后 MEG 溶液中的 M^{2+} 浓度小于 10 mg/L。

4 结果与讨论

4.1 碱液加量的影响

在实验条件下, 以碱液 NaOH 溶液 (50%)、 Na_2CO_3 溶液 (20%) 的加入量为研究对象, 从而得出碱液的加入量对 M^{2+} 脱除量的影响。NaOH 溶液加量对 Mg^{2+} 和 M^{2+} 脱除效果的影响见图 2, Na_2CO_3 溶液加量对 M^{2+} 脱除效果的影响见图 3。

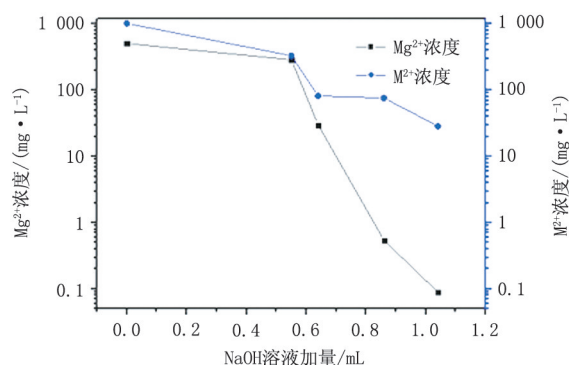


图2 NaOH 溶液加量对 Mg^{2+} 和 M^{2+} 脱除效果的影响

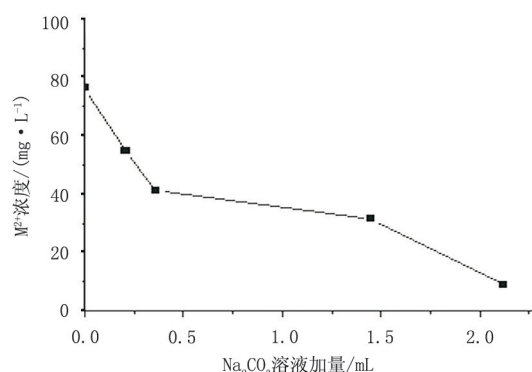


图3 Na_2CO_3 溶液加量对 M^{2+} 脱除效果的影响

由图 2 可知, 随着 NaOH 溶液加量的增加, 处理后滤液中 Mg^{2+} 和 M^{2+} 浓度逐渐降低。当 NaOH 溶液加量至 0.55 mL 时 Mg^{2+} 与 M^{2+} 浓度很接近, 表明加入 NaOH 溶液后 Ca^{2+} 先沉淀, 这和常规水中的沉淀顺序相反, 说明 MEG 对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积产生了影响, 使得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 先于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。当 NaOH 溶液量加至 0.86 mL 时, Mg^{2+} 浓度已降至 10 mg/L 以下, 即 0.541 3 mg/L; 再增加 NaOH 溶液加量, Mg^{2+} 浓度仍可减少至 0.089 8 mg/L, 但对 Mg^{2+} 脱除效果的影响并不大。另外, 增加 NaOH 溶液加量至 1.04 mL, 虽然 M^{2+} 总量可从 76.306 7 mg/L 降至 28.713 7 mg/L, Ca^{2+} 以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形式成为微溶物, Ca^{2+} 浓度减小, 但后续再向溶液中添加 Na_2CO_3 会与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生

成CaCO₃沉淀，因此Ca²⁺以Ca(OH)₂的形式沉淀会损耗较多的碱液量。综上所述，NaOH溶液加量为0.86 mL为宜，此时pH值为11.5。

由图3可知，在NaOH溶液加量为0.86 mL的基础上，再向溶液中加入20% Na₂CO₃溶液，随着Na₂CO₃溶液加量的增多，M²⁺浓度也呈现递减的趋势。当Na₂CO₃溶液加量至2.12 mL时，M²⁺浓度为8.726 mg/L，已低于10 mg/L，在可接受的范围内。

4.2 温度的影响

在实验条件下以MEG富液中M²⁺与NaOH溶液(50%)、Na₂CO₃溶液(20%)的反应温度为研究对象，得出反应温度对M²⁺脱除效果影响(图4)。

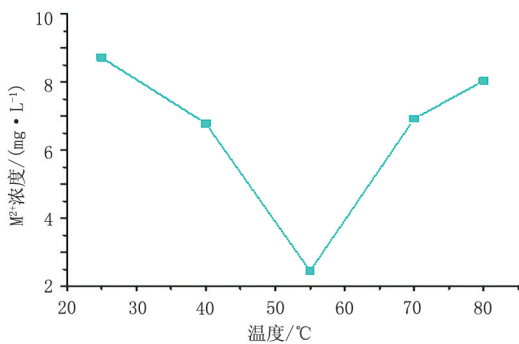


图4 温度对M²⁺脱除效果的影响

由图4可知，随着反应温度的升高，M²⁺浓度呈现先减后增的趋势。温度适度增加，MEG富液黏度减小，有利于碱液的溶解与传质，从而加快与M²⁺沉淀反应的速度。同时，CaCO₃、Ca(OH)₂和MgCO₃的溶解度随温度升高而降低；而Mg(OH)₂相反，在温度升高到55℃以前，M²⁺浓度逐渐减小，随着温度的进一步升高，Mg(OH)₂的溶解度进一步增加，使得溶液中M²⁺浓度增大。因此，选择55℃作为最佳反应温度。天然气生产中，MEG富液的温度会受上一级工艺装置操作参数的影响，但通常不会超过80℃。

4.3 时间的影响

在实验条件下，以MEG富液中M²⁺与NaOH溶液(50%)、Na₂CO₃溶液(20%)的反应时间为研究对象，得出反应时间对M²⁺脱除效果的影响(图5)。

由图5可知，随着反应时间的增加，M²⁺浓度<2 mg/L，低于10 mg/L，满足目标要求，且变化范围较小。这是因为沉淀反应是自发反应，反应迅速。本次实验最短时间为10 min，因此，从节约时间、减少能耗和增大处理量的角度考虑，反应进行10 min即可。单从实验结果来看，该时间还有进一步缩短的空间，但在工程上，反应时间还需要结合反应器的尺寸及流动情况进一步确定，以满足充分

混合与反应的需求。

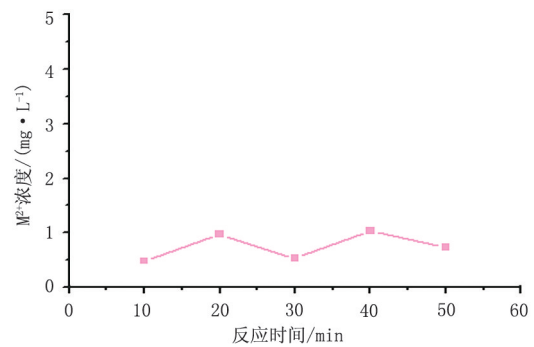


图5 反应时间对M²⁺脱除效果的影响

4.4 搅拌速度的影响

在实验条件下，以MEG富液中M²⁺与NaOH溶液(50%)、Na₂CO₃溶液(20%)发生反应时的搅拌速度为研究对象，得出搅拌速度对M²⁺脱除效果的影响(图6)。

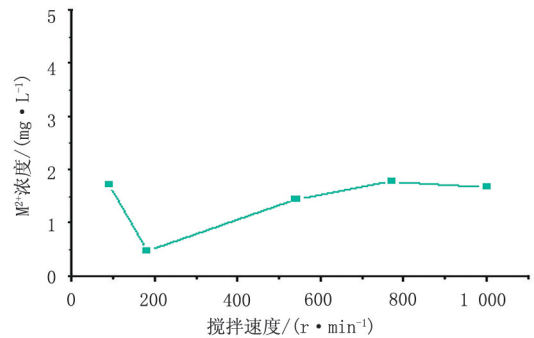


图6 搅拌速度对M²⁺脱除效果的影响

由图6可知，随着搅拌速度的增加M²⁺浓度变化范围较小，M²⁺浓度<2 mg/L，低于10 mg/L，满足目标要求。考虑到MEG富液具有一定的黏性，特别是当处理量较大时，为加强碱液的溶解与传质，搅拌速度选取180 r/min较为合适。

5 结论

通过模拟实验确定了加入NaOH溶液(50%)、Na₂CO₃溶液(20%)时的最佳操作条件为碱液总加量14.9 mL/L(其中NaOH溶液加量为4.3 mL/L，Na₂CO₃溶液加量为10.6 mL/L)，反应温度55℃，停留时间10 min，搅拌速度180 r/min。在此条件下，模拟MEG富液中M²⁺浓度可由881 mg/L降至0.480 7mg/L，脱除率达99.95%。

目前该二价盐脱除工艺已在南海某气田进行了实际应用，通过注入文中所讨论的碱液，使得MEG富液中的二价盐含量降低。该工艺已运行1年多，暂未发现重沸器和换热器结垢。

(下转第92页)